

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-081199

(43)Date of publication of application : 27.03.2001.

(51)Int.Cl.

C08J 3/20

C08J 3/24

C08K 5/01

C08L 23/02

C08L 23/10

C08L 23/16

C08L 53/02

(21)Application number : 11-256921

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 10.09.1999

(72)Inventor : HIROTA YASUFUMI  
SHIN GAKUJI

## (54) PRODUCTION OF THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a process for producing a thermoplastic elastomer composition having well-balanced rubber elasticity, mechanical strength and appearance of extrusion molded article.

**SOLUTION:** A mixture of (A) 30-90 wt.% olefin rubber and (B) 10-70 wt.% propylene polymer is dynamically heat-treated in the presence of an organic peroxide and the product is mixed with (C) a hydrogenated product of a block copolymer having a weight-average molecular weight of 150,000-450,000 and expressed by general formula  $A(B-A)_n$  and/or  $(A-B)_n$  (A is a polymer block of a monovinyl-substituted aromatic hydrocarbon; B is a conjugated diene polymer block having a 1,4-bond ratio of  $\geq 50\%$ ; (n) is an integer of 1-5) in an amount of 5-200 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the mixture of the components A and B.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 22.06.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-81199

(P2001-81199A)

(43)公開日 平成13年3月27日(2001.3.27)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 J 3/20	C E S	C 0 8 J 3/20	C E S Z 4 F 0 7 0
3/24	C E S	3/24	C E S Z 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/01		C 0 8 K 5/01	
C 0 8 L 23/02		C 0 8 L 23/02	
23/10		23/10	
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平11-256921	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成11年9月10日(1999.9.10)	(72)発明者	広田 保史 愛知県名古屋市中村区岩塚町大池2番地 三菱化学エムケーブイ株式会社名古屋事業 所内
		(72)発明者	進 学治 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株 式会社四日市事業所内
		(74)代理人	100097928 弁理士 岡田 数彦
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物の製造方法

(57)【要約】

【課題】特に、ゴム弾性、機械的強度、押出成形品の外観についてのバランスが良好な熱可塑性エラストマー組成物の製造方法を提供する。

【解決手段】下記成分(A)30~90重量%と下記成分(B)10~70重量%との混合物を有機過酸化物の存在下で動的に熱処理した後、成分(A)及び(B)の混合物100重量当たり5~200重量部の下記成分

(C)を混合する。

(A)オレフィン系ゴム

(B)プロピレン系重合体

(C)一般式： $A(B-A)_n$ および/または $(A-B)_n$ で表される重量分子量が15万から45万であるブロック共重合体の水素添加物

(一般式中、Aはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロックを、Bは1,4結合の割合が50%以上の共役ジエン重合体ブロックを、nは1~5の整数を表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分(A) 30~90重量%と下記成分(B) 10~70重量%との混合物を有機過酸化物の存在下で動的に熱処理した後、成分(A)及び(B)の混合物100重量部当たり5~200重量部の下記成分(C)を混合することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

(A) オレフィン系ゴム

(B) プロピレン系重合体

(C) 一般式:  $A(B-A)_n$  および/または  $(A-B)_n$  で表される重量分子量が15万から45万であるブロック共重合体の水素添加物

(一般式中、Aはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロックを、Bは1, 4結合の割合が50%以上の共役ジエン重合体ブロックを、nは1~5の整数を表す。)

【請求項2】 成分(A)及び(B)の混合物100重量部当たり150重量部以下の鉱物油系軟化剤を混合する請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 成分(C)のブロック共重合体がスチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体およびスチレン-ブタジエン/イソプレンブロック共重合体から成る群から選ばれた少なくとも1種のブロック共重合体である請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項4】 成分(C)のブロック共重合体における重合体ブロック(A)の含有量が25~40重量%である請求項1~3の何れか記載の製造方法。

【請求項5】 成分(A)のオレフィン系ゴムが250以上のムーニー粘度ML(1+4 100°C)を有するエチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴムである請求項1~4の何れかに記載の製造方法。

【請求項6】 成分(B)のメルトフローレート(MFR)が本文中に規定する条件での測定値として0.01~20g/10分である請求項1~5の何れかに記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱可塑性エラストマー組成物の製造方法に関し、詳しくは、ゴム弾性、機械的強度、押出成形性のバランスに優れたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、ゴムの軟質材料であって、加硫工程を要せず、熱可塑性樹脂と同様な成形加工性を有する熱可塑性エラストマーが、自動車部品、家電部品、医療器材、食品用機器部品、電線および雑貨などの分野で注目され使用されている。ところで上記の熱可塑性エラストマーの1種である、熱可塑性オレフィン系エラストマーは、ゴム弾性に優れるものの、機械的強度が劣り、

平滑な外観を有する押出成形品が得られない、賦形性が悪い等の問題がある。そこで、優れた押出成形品を得るため、例えば特開平5-170930号公報などにて様々な改良が試みられているが、従来の提案ではゴム弾性が犠牲になるという問題がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、特に、ゴム弾性、機械的強度、押出成形品の外観についてのバランスが良好な熱可塑性エラストマー組成物の製造方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、種々検討を重ねた結果、特定の成分を使用し且つ特定の配合手順を採用するならば、上記の目的を容易に達成し得るとの知見を得、本発明の完成に至った。

## 【0005】 すなわち、本発明の要旨は、下記成分

(A) 30~90重量%と下記成分(B) 10~70重量%との混合物を有機過酸化物の存在下で動的に熱処理した後、成分(A)及び(B)の混合物100重量部当たり5~200重量部の下記成分(C)を混合することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物の製造方法に存する。

## 【0006】 (A) オレフィン系ゴム

(B) プロピレン系重合体

(C) 一般式:  $A(B-A)_n$  および/または  $(A-B)_n$  で表される重量平均分子量が15万~45万であるブロック共重合体の水素添加物

(一般式中、Aはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロックを、Bは1, 4結合の割合が50%以上の共役ジエン重合体ブロックを、nは1~5の整数を表す。)

## 【0007】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明で成分(A)として使用されるオレフィン系ゴムは、エチレン-プロピレン系共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-共役ジエン共重合体ゴム(EPDM)、エチレン-1-ブテン-非共役ジエン共重合体ゴム、プロピレン-1-ブテン-非共役ジエン共重合体ゴム等のオレフィンを主成分とする弾性共重合体である。これらの中ではEPDMが好ましい。

【0008】 上記の非共役ジエンとしては、ジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン等が挙げられるが、特にエチリデンノルボルネンが好ましい。成分(A)のより好ましい具体例としては、エチレン含量が55~75重量%、非共役ジエン含有量が1~10重量%のEPDMである。エチレン含量が55重量%未満であると押出成形性が低下し、75重量%より多いと柔軟性が失われる傾向がある。

10

20

30

40

50

【0009】本発明で成分(B)として使用されるポリブレン系重合体樹脂としては、特に制限されないが、ポリブレン又はポリブレンと炭素数が2以上の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体樹脂が好ましい。炭素数が2以上の $\alpha$ -オレフィンの具体例としてはエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-デセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等がある。

【0010】上記の樹脂のメルトフローレート(MFR)は、JIS K-7210の表1、条件14に従って測定した、温度230℃、荷重2.16kgfの値として、通常0.01~20g/10分、好ましくは0.1~10g/分の範囲である。MFRが上記の範囲外の場合は成形性に問題が生じる恐れがある。また、エチレン含量は、好ましくは1重量%以上であり、エチレン含量が余りに少ない場合は外観良好な押出成形品が得られない恐れがある。

【0011】本発明で成分(C)として使用されるブロック共重合体の水素添加物(ビニル置換芳香族炭化水素・共役ジエン共重合体の水素添加物)は、一般式: A-(B-A) $n$ および/または(A-B) $n$ で表される。一般式中、Aはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロックを、Bは1,4結合の割合が50%以上の共役ジエン重合体ブロックを、 $n$ は1~5の整数を表す。

【0012】重合体ブロック(A)を構成する単体のビニル置換芳香族炭化水素は、スチレンまたはその誘導体の重合体である。スチレンの誘導体としては、具体的には、 $\alpha$ -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレンなどが挙げられる。特に、ブロック(A)を構成する重合体成分としては、スチレンの重合体、 $\alpha$ -メチルスチレンの重合体またはスチレンと $\alpha$ -メチルスチレンの共重合体が好ましい。

【0013】重合体ブロック(B)における共役ジエン単体としてはブタジエン、イソブレン又は両者の混合物が好ましい。また、この共役ジエン部分の1,4-ビニル結合含量は、通常50%以上、好ましくは60%以上である。共役ジエン部分の1,4-ビニル結合含量が50%未満の場合には、得られる熱可塑性エラストマー組成物のゴム弾性が失われる傾向がある。

【0014】重合体ブロック(A)の前記共重合体中に占める割合は、通常5~45重量%、好ましくは10~40重量%である。重合体ブロック(A)が5重量%未満の場合は、得られる熱可塑性エラストマーの機械的強度およびゴム弾性が劣る傾向がある。また、重合体ブロック(A)が45重量%を超える場合は、柔軟性およびゴム弾性に劣ると同時に軟化剤のブリードが悪化する傾向がある。

【0015】また、上記(C)成分の水添ブロック共重合体の重量平均分子量は、15万~40万でなければならない。重量平均分子量が15万未満の場合は、得られる熱可塑性エラストマーの機械的強度が劣り、45万を超える場合は、粘度が高く成形加工性が劣る。(C)成分の好ましい重量平均分子量は20万~35万の範囲である。水添ブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組合せの何れであってもよい。上記の「重量平均分子量」は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により次の表1に示す条件で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量である。

【0016】

【表1】機器: 150C ALC/GPC (MILLIPORE社製)

カラム: AD80M/S (昭和電工(株)製) 3本

溶媒:  $\alpha$ -ジクロルベンゼン

温度: 140℃

流速: 1ml/分

注入量: 200 $\mu$ l

濃度: 2mg/ml (酸化防止剤として2,6-ジ-  
t-ブチル-p-フェノールを0.2重量%添加する。  
濃度検出はFOXBORO社製赤外分光光度計「MIRAN1A」により波長3.42 $\mu$ mで測定する。)

【0017】上記のブロック共重合体の製造方法としては、特に制限されず、例えば、特公昭40-23798号公報に記載された方法により、リチウム触媒などを使用して不活性溶媒中でブロック重合させて得ることが出来る。

【0018】また、ブロック共重合体の水素添加処理は、例えば、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特開昭59-133203号公報、特開昭60-79005号公報などに記載された方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加される。この水素添加では、重合体ブロックB中のオレフィン型二重結合の少なくとも50重量%、好ましくは80重量%以上が水素添加され、重合体ブロックA中の芳香族不飽和結合の25重量%以下が水素添加される。このような水素添加されたブロック共重合体は、シェル・ケミカル社より「KRATON-G」、クラレ社より「セプトン」、旭化成社より「タフテック」という商品名で市販されている。

【0019】本発明で使用される有機過酸化物としては、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(パーオキシベンゾイル)ヘキシン-3,ジキシルパーオキシド等がある。これらの中では、特に、臭気性およびスコーチ性

の点において、2、5-ジメチル-2、5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン又は2、5-ジメチル-2、5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3が好ましい。

【0020】本発明では架橋助剤を併用することも出来る。主な架橋助剤としては、硫黄、p-キノンジオキシム、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、トリメチロールプロパン-N、N'-m-フェニレンジマレイミドの様なヘルオキシ架橋助剤、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートの様な多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレートの様な多官能ビニルモノマー等がある。上記の様な化合物の使用により、均一かつ緩和な架橋反応が期待できる。

【0021】本発明においては、機械的特性や加工性の一層の改良を図るため、鉱物油系軟化剤を使用することが出来る。斯かる鉱物油系軟化剤としては、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系などがあるが、特にパラフィン系軟化剤が好ましい。

【0022】本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、上記の各成分に加え、本発明の効果を著しく損わない範囲で各種目的に応じ他の任意の配合成分を配合することが出来る。斯かる成分としては、例えば、充填材、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、中和剤、滑剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、スリッパ剤、分散剤、着色剤、難燃剤、帯電防止剤、導電性付与剤、金属不活性化剤、分子量調整剤、防菌剤、防霉材、蛍光増白剤などの各種添加物、前記必須成分以外の熱可塑性樹脂およびエラストマー、フィラー等が挙げられる。

【0023】前記必須成分以外の熱可塑性樹脂としては、例えば、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・メタクリル酸エステル共重合体の様なエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、ポリエチレン、ポリブテン-1樹脂などのポリオレフィン樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリオキシメチレンホモポリマー、ポリオキシメチレンコポリマー等のポリオキシメチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレート系樹脂などが挙げられる。

【0024】また、前記必須成分以外のエラストマーとしては、例えば、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、スチレン・イソブレン共重合体ゴム等のスチレン系エラ

ストマー等が挙げられる。更に、充填材としては、ガラス繊維、中空ガラス球、炭素繊維、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、チタン酸カリウム繊維、シリカ、二酸化チタン、カーボンブラック等が挙げられる。

【0025】先ず、本発明において、前記成分(A)と(B)とを混合物として有機過酸化物の存在下で動的に熱処理する。ここに、「動的に熱処理する」とは熔融状態で混練することを指す。

【0026】上記の各成分の使用割合は、成分(A)30~90重量%、成分(B)10~70重量%にする必要があり、特に、成分(A)40~85重量%、成分(B)15~60重量%にするのが好ましい。成分(A)の使用割合が30重量%未満の場合(成分(B)の使用割合が70重量%を超える場合)は、組成物および得られる成形品の柔軟性が失われ、成分(A)の使用割合が90重量%を超える場合(成分(B)の使用割合が10重量%未満の場合)は、成形性が悪化する。

【0027】有機過酸化物の添加量は、成分(A)及び(B)の混合物100重量部当たり、通常0.005~3重量部、好ましくは0.05~2重量部の範囲から選択される。有機過酸化物の添加量が0.005重量部未満の場合は架橋反応の効果が小さく、3重量部より多い場合は押出外観が悪化しかつ経済的に有利でない。

【0028】また、架橋助剤の添加量は、成分(A)及び(B)の混合物100重量部当たり、通常0.005~4重量部、好ましくは0.05~3重量部の範囲から選択される。架橋助剤の添加量が0.005重量部未満の場合は効果が現れず、4重量部より多い場合は経済的に有利でない。

【0029】成分(A)と(B)との混合物の動的な熱処理は、例えば、バンバリーミキサー、ミキシングロール、ニーダー、押出機などの混練装置を使用して行われる。温度は、使用する有機過酸化物の半減期が1分未満となる温度が好ましく、通常130~280℃から選択される。また、時間は通常1~30分の範囲から選択される。

【0030】次いで、本発明においては、前記成分(A)及び(B)の混合物に前記成分(C)を混合する必要がある。成分(C)が成分(A)及び(B)に初めから混合された場合、すなわち、成分(A)~(C)の3成分を同時に動的な熱処理に供した場合は、特に、外観良好な押出成形品が得られない。

【0031】成分(C)の使用割合は、成分(A)及び(B)の混合物100重量部当たり、5~200重量部に必要があり、特に、10~180重量部にするのが好ましい。成分(C)の使用割合が5重量部未満の場合は、機械的強度やゴム弾性の改良効果が発現されず、成分(C)の使用割合が200重量部を超える場合は、成形性が悪化する。

【0032】成分(A)及び(B)の混合物に対する成

10

20

30

40

50

分(C)の混合は、上記の混練装置を使用し、成分

(A)と(B)との動的な熱処理の終了後に引き続き成分(C)を添加することにより行われる。この場合の条件は、特に制限されず、成分(A)と(B)との熱処理後の成り行き温度の条件下に通常1~30分行われる。

【0033】本発明において、鉱物油系軟化剤などの他の成分は、成分(C)の場合と異なり、任意の段階で混合することが出来る。例えば、鉱物油系軟化剤は、成分(A)のオレフィン系ゴムに予め油展されていてもよい。鉱物油系軟化剤の使用量は、成分(A)及び(B)の混合物100重量部当たり、通常150重量部以下、好ましくは130重量部以下の範囲から選択される。鉱物油系軟化剤を使用する場合、その最低使用量は、成分(A)及び(B)の混合物100重量部当たり通常0.1重量部である。

【0034】本発明の方法で得られた熱可塑性エラストマー組成物は、通常の熱可塑性樹脂で使用されている装置で容易に成形でき、例えば、押出成形や射出成形などが可能である。本発明による組成物は特に押出成形に適している。そして、特に軟質塩化ビニル樹脂が使用されている用途、すなわち、ウェザーストリップ、ガラスランチャンネル等の自動車部品、電気冷蔵庫のガスケット、窓周りのパッキン、電線被覆などに適している。

【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の諸例で各成分として使用した材料は次の通りである。なお、以下において、「%」は重量%を意味する。

【0036】(A1):エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴム(エチレン含量70%、エチリデンノルボルネン含量5.5%)、油展量100%、ML=400、(ML:ムーニー粘度(ML+4 100°C)、ASTM D-927-57Tに準拠、以下、同じ)

【0037】(A2):エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴム(エチレン含量66%、エチリデンノルボルネン含量4.5%)、ML=89

【0038】(B):プロピレン系共重合体(MFR(230°C、2.16kg)=0.7g/10分)

【0039】(C1):ブロック共重合体(ブロック構造:A-B-A、単量体(A)=スチレン、単量体(B)=ブタジエン/イソプレン、Mw=22万、(A)含有量=30%、Bブロック中の1,4結合含有量=92%)

【0040】(C2):ブロック共重合体(ブロック構造:A-B-A、単量体(A)=スチレン、単量体(B)=ブタジエン/イソプレン、Mw=23万、(A)含有量=20%、Bブロック中の1,4結合含有量=93%)

【0041】(C3):ブロック共重合体(ブロック構造:A-B-A、単量体(A)=スチレン、単量体(B)=イソプレン、Mw=10万、(A)含有量=20%、Bブロック中の1,4結合含有量=45%)

【0042】(C4):ブロック共重合体(ブロック構造:A-B-A、単量体(A)=スチレン、単量体(B)=ブタジエン、Mw=9万、スチレン含量=29%、Bブロック中の1,4結合含有量=63%)

【0043】(D):パラフィン系プロセスオイル

【0044】(E):エチレン-ヘキサン共重合体(MFR(230°C、2.16kg)=2g/10分)

【0045】POX:2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン

【0046】TMP:トリメチロールプロパントリメタクリレート

【0047】また、使用した評価方法は以下の(1)~(4)の通りである。そして、(1)~(3)の測定にはシリンダ温度220°C、金型温度40°Cで射出成形して得られた2mm厚のシートを使用した。

【0048】(1)硬度:JIS K6301に準拠(JIS-A、瞬間値)

【0049】(2)引張応力:JIS K6301に準拠(JIS-3号ダンベル、引張速度500mm/min)

【0050】(3)圧縮永久歪み:JIS K6301に準拠(70°C、22時間、25%圧縮)

【0051】(4)表面粗さRa:JIS B0601に準拠し、次の様にして試料の成形およびRaの測定を行った。すなわち、三菱重工製φ40mm単軸押出機(圧縮比2.2のフルフライトスクリュー、幅25×厚み1mm平板状ダイス)を使用し、成形温度ホッパー下:160°C、シリンダ:170~190°C、ダイス:180°C、スクリュー回転数:25rpmの条件で成形を行った。そして、得られた押出成形品表面について、東洋精密社製表面粗さ計「サーフコム570A」により中心線平均粗さRaを測定した。

【0052】(5)MFR:JIS K7210に準拠(230°C、10kg荷重)

【0053】実施例1

成分(A1)75%と成分(B)25%の混合物100重量部当たり、POX0.21重量部とTMP0.48重量部とを配合し、ヘンシェルミキサーにて1分間ブレンドした後、同方向2軸押出機(神戸製鋼製「KTX44」、L/D=41、シリンダブロック数=11)の第1供給口へ30kg/hの速度で投入し、更に、成分(C1)と成分(D)を27:40(重量比)の割合でヘンシェルミキサーにて混合した後、第2供給口から20kg/hで速度供給して溶融混練を行いペレット化した。評価結果を表2に示す。

【0054】なお、上記の第1供給口はシリンダブロッ

ク数1番目(C1)に設けられ、上記の第2供給口は、シリンダブロック数1番目(C7)に設けられており、第1供給口に供給された成分は第2供給口に至る前に十分に混合され、第2供給口に供給された成分は排出口に至る前に十分に混合される様になされている(以下、同じ)。

#### 【0055】実施例2

実施例1において、成分(C1)を成分(C2)に変更した以外は、実施例1と同様の操作を行った。評価結果を表2に示す。

#### 【0056】実施例3

実施例1において、成分(A1)を成分(A2)に変更した以外は、実施例1と同様の操作を行った。評価結果を表3に示す。

#### 【0057】実施例4

実施例1において、成分(A1)を成分(A2)に変更し、成分(C1)を成分(C2)に変更した以外は、実施例1と同様の操作を行った。評価結果を表3に示す。

#### 【0058】比較例1

成分(A1)85%と成分(B)15%の混合物100重量部当たり、POX0.35重量部とTMP0.80重量部とを配合し、ヘンシェルミキサーにて1分間ブレンドした後、実施例1と同様に第1供給口へ40kg/hの速度で投入し、且つ第2供給口への供給を行うことなく熔融混練を行いペレット化した。評価結果を表2に示す。

#### 【0059】比較例2

比較例1において、更に、成分(E)を第2供給口から

20重量部となる様に8kg/hの速度で供給して熔融混練を行いペレット化した。評価結果を表2に示す。

#### 【0060】比較例3

成分(A1)75%と成分(B)25%の混合物100重量部当たり、POX0.21重量部、TMP0.53重量部、成分(C2)27重量部および成分(D)40重量部を配合し、ヘンシェルミキサーにて1分間ブレンドした後、比較例1と同様に、第1供給口へ40kg/hの速度で投入して熔融混練を行いペレット化した。評価結果を表2に示す。

#### 【0061】比較例4

実施例1において、成分(A1)を成分(A2)に変更し、成分(C1)を成分(C3)に変更した以外は、実施例1と同様の操作を行った。評価結果を表3に示す。

#### 【0062】比較例5

実施例1において、成分(A1)を成分(A2)に変更し、成分(C1)を成分(C4)に変更した以外は、実施例1と同様の操作を行った。評価結果を表3に示す。

#### 【0063】比較例6

成分(A2)76%と成分(B)24%の混合物100重量部当たり、POX0.22重量部とTMP0.50重量部とを配合し、ヘンシェルミキサーにて1分間ブレンドした後、実施例1と同様に、第1供給口へ30kg/hの速度で投入し、更に、成分(D)を第2供給口から59重量部となる様に供給して熔融混練を行いペレット化した。評価結果を表3に示す。

#### 【0064】

【表2】

			実施例		比較例		
			1	2	1	2	3
第1供給口から投入	A1	%	75	75	85	85	75
	A2	%	—	—	—	—	—
	B	%	25	25	15	15	25
	C2	重量部	—	—	—	—	27
	D	重量部	—	—	—	—	40
	POX	重量部	0.21	0.21	0.35	0.35	0.21
	TMP	重量部	0.48	0.48	0.80	0.80	0.48
第2供給口から投入	C1	重量部	27	—	—	—	—
	C2	重量部	—	27	—	—	—
	C3	重量部	—	—	—	—	—
	C4	重量部	—	—	—	—	—
	D	重量部	40	40	—	—	—
	E	重量部	—	—	—	20	—
物性	硬度	—	62	61	67	70	77
	引張強さ	MPa	11	10	7	11	9.3
	圧縮永久歪	%	41	44	47	53	50
	表面粗さRa	$\mu\text{m}$	0.7	1.3	1.3	3.1	4
	MFR	g/10分	75	125	7.5	15	9.5



			実施例		比較例		
			3	4	4	5	6
第1供給口から投入	A1	%	—	—	—	—	—
	A2	%	75	75	75	75	76
	B	%	25	25	25	25	24
	C2	重量部	—	—	—	—	—
	D	重量部	—	—	—	—	—
	POX	重量部	0.21	0.21	0.21	0.21	0.22
	TMP	重量部	0.48	0.48	0.48	0.48	0.50
第2供給口から投入	C1	重量部	27	—	—	—	—
	C2	重量部	—	27	—	—	—
	C3	重量部	—	—	27	—	—
	C4	重量部	—	—	—	27	—
	D	重量部	40	40	40	40	59
	E	重量部	—	—	—	—	—
物性	硬度	—	63	61	64	66	56
	引張強さ	MPa	8	8	8	7	5
	圧縮永久歪	%	33	37	45	54	39
	表面粗さRa	μm	2.9	3.3	2.9	4.2	3.7
	MFR	g/10分	5	9	4	3	15

【0066】＜結果の評価＞各実施例および比較例の対比により次のことが明らかである。

【0067】（1）比較例1は、成分（C）を欠く場合であり、実施例1及び2と対比すると引張強さや圧縮永久歪が劣る。

【0068】（2）比較例2は、成分（C）を欠き、成分（E）を添加した場合であり、実施例1及び2と対比すると圧縮永久歪と外観（表面粗さ）に劣る。

【0069】（3）比較例3は、成分（C）及び（D）を第一供給口から投入した場合であり、実施例1及び2と対比すると圧縮永久歪と外観（表面粗さ）に劣る。

【0070】（4）比較例4は、成分（C）の重量平均分子量および1，4結合含有量が本発明で規定する範囲より低い場合であり、実施例3及び4と比較すると圧縮\*

30％永久歪に劣る。

【0071】（5）比較例5は、成分（C）の重量平均分子量が本発明で規定する範囲より低い場合であり、実施例3及び4と比較すると圧縮永久歪と外観（表面粗さ）に劣る。

【0072】（6）比較例6は、成分（C）を欠く場合であり、実施例3及び4と比較すると引張強さ、圧縮永久歪および外観（表面粗さ）に劣る。

【0073】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、ゴム弾性、機械的強度、押出成形品の外観についてのバランスが良好な熱可塑性エラストマー組成物の製造方法が提供され、本発明の工業的価値は大きい。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C08L 23/16

53/02

識別記号

F I

C08L 23/16

53/02

テマコード (参考)

F ターム(参考) 4F070 AA12 AA13 AA15 AA16 AA18  
AB08 AB09 AB11 AB16 AB21  
AC56 AE08 FA03 FA17 FB06  
FC05 GA05 GB08  
4J002 BB02W BB12X BB14W BB14X  
BB15W BB15X BP01Y EK006  
FD146 GJ02 GN00 GQ01